

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313699  
(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.CI.

C30B 29/40  
H01L 21/22  
H01L 21/223

(21)Application number : 11-119509

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 27.04.1999

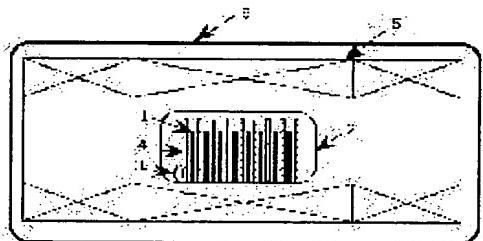
(72)Inventor : UCHIDA MASAYUKI

## (54) PRODUCTION OF SEMIINSULATING InP SINGLE CRYSTAL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a semiinsulating InP single crystal in which a different kind (impurity) of element is added to an InP substrate uniformly from the top to the bottom of crystal by a simple method without requiring a high-pressure facility.

SOLUTION: InP single crystal 1, phosphorus 3 and a different kind of element except InP, in which the addition of the element to the InP single crystal is required, are sealed in vacuum in an ampule 2 in a state that the different kind of the element is as it is, in a compound of the element and phosphorus or in both the states and heat-treated under <6 atmosphere, preferably 1-5 atmosphere, especially preferably 1-3 atmosphere as a phosphorus partial pressure.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-313699

(P 2 0 0 0 - 3 1 3 6 9 9 A)

(43)公開日 平成12年11月14日(2000.11.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C30B 29/40

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H01L 21/22

21/223

C30B 29/40

C 4G077

A

H01L 21/22

C

21/223

T

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平11-119509

(22)出願日

平成11年4月27日(1999.4.27)

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 内田 正之

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(74)代理人 100096367

弁理士 藤吉 一夫

Fターム(参考) 4G077 AA02 BE44 FC01

(54)【発明の名称】半絶縁性InP単結晶の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高圧設備を必要とせず、簡便な方法で、結晶の上部から下部に至るまで均一に異種(不純物)元素をInP基板中へ添加した半絶縁性InP単結晶を製造する。

【解決手段】 InP単結晶と、リンと、該InP単結晶に添加したいInP以外の異種元素とを、異種元素そのまま、該異種元素とリンとの化合物又はこれらの双方を、アンプル中に真空中封入し、リン分圧として6atm未満、好ましくは1~5atm、特に好ましくは1~3atmの条件下で熱処理する。

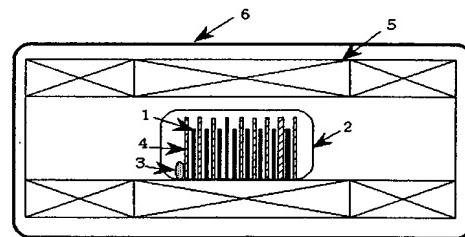


図1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 InP 単結晶と、リンと、該 InP 単結晶に添加したい InP 以外の異種元素とを、異種元素そのまま、該異種元素とリンとの化合物又はこれらの双方を、アンプル中に真空中封入し、リン分圧として 6 atm 未満、好ましくは 1~5 atm、特に好ましくは 1~3 atm の条件下で熱処理することを特徴とする半絶縁性 InP 単結晶の製造方法。

【請求項2】 前記 InP 単結晶に添加したい異種元素が Fe であることを特徴とする請求項1記載の半絶縁性 InP 単結晶の製造方法。

【請求項3】 前記 InP 単結晶に添加された Fe 濃度が、0.03~0.1 ppmw であることを特徴とする請求項1乃至請求項2記載の半絶縁性 InP 単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、OEC、HEMT、イオン注入型 FETなどの電子デバイスに用いる半

される。Cs = K × C₀ × (1 - g) <sup>K-1</sup> ..... (1)

ここで、k は各不純物の偏析係数、C₀ は融液中不純物濃度、g は固化率を示す。半絶縁性 InP 基板である Fe ドープ InP の結晶育成を例にとると、InP に対する Fe の偏析係数は 10<sup>-3</sup> ~ <sup>-4</sup> と小さく、育成した結晶の前半分と後半分では、InP 中 Fe 濃度は 1 桁以上変化してしまう（図 2 参照）。さらに結晶育成後半では InP 中 Fe 元素の固溶限界を越え、Fe 元素の析出物が発生する等の問題点がある。

【0004】このような問題点を解決する手段として、従来から二重るつぼ法や溶質供給 LEC 法などの方法が提案されている。二重るつぼ法は、同心円状の二重るつぼ構造をとり、結晶育成中、外側のるつぼより原料を供給して内側るつぼ中の原料融液中の不純物濃度の変化を抑えながら、不純物濃度の均一な単結晶を育成する方法であり、また、溶質供給 LEC 法は、るつぼ中の原料融液に種結晶を浸析して馴染ませ、適度な速度で種結晶を引き上げながら単結晶を育成する際に、るつぼ上部より溶質原料を供給し、原料融液中の不純物濃度の変化を抑えながら不純物濃度の均一な結晶を育成する方法である。しかし、従来法では、原料融液中の不純物濃度を直接測定しながら結晶育成していないので、原料供給量の調節が正確に出来ず、結晶の上、中、下部を通して均一な不純物濃度の単結晶を得ることが難しく、また、製造設備が高価になるため、製造コストが高くなるという問題点があった。

【0005】これに対し、本出願人は、先に提案した技術（特開平 6-295864）において、InP 単結晶をリン蒸気圧雰囲気中で熱処理することにより、微量の Fe が混入することを見出した。そして、この場合、赤リン中に含まれる微量のリン化鉄が InP 中に混入した

絶縁性 InP 単結晶の製造方法に関し、特に熱処理により半絶縁性化を図る技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 InP 単結晶は、光通信用の長波長レーザー用や高周波電子デバイス用の基板として用いられている。InP 基板はその用途により基板に要求される特性が異なる為、特定の不純物を添加して基板の電気特性を変化させている。特にレーザーダイオード用には S (硫黄) や Sn (すず)、FET 用には Fe (鉄) を InP 単結晶中に添加することが多い。InP 単結晶中への不純物の添加方法として、一般的には結晶育成時の原料融液中へ所定量の不純物もしくはその化合物を溶融し、結晶育成と共に結晶中へ添加している。

【0003】しかし、このようにして InP 単結晶を育成する場合、結晶の育成開始部分と育成終了部分とは、原料融液中に添加した不純物元素の重力偏析により不純物濃度が変化してしまう。結晶中の各固化率に対する不純物濃度 Cs は次の式で表

$$Cs = K \times C_0 \times (1 - g)^{K-1} \quad \dots \dots \dots (1)$$

という結論に達した。そこで、赤リンに含まれる不純物が熱処理により InP 単結晶中に微量に混入するのであれば、リン化鉄を故意に加えることにより高濃度に InP 単結晶中に添加できるのではないかと考えた。

【0006】さらに、研究を進めていくと、先に提案された技術（特開平 8-213336）において、純度 6 N の赤リンに Fe を 100 ppmw 添加したリンを用いて、InP 基板中へ Fe 元素を添加する際、石英アンプル内のリン分圧が InP 単結晶の分解圧以上、好ましくは、InP の P-T 図における化学量論組成になると考えられる各温度に対するリン蒸気圧、すなわち、熱処理温度 985°Cにおいてリン分圧が 25 atm 程度となるように赤リンおよび Fe を充填し、高圧力下で 40 時間の熱処理を実施している。

【0007】しかしながら、このような条件で熱処理する場合、石英アンプル内の圧力が高圧になるので製造設備として高圧ガス製造設備を必要とし、さらに熱処理中の温度変化に対する石英アンプル内の内圧と炉内の圧力のバランスを取るための圧力制御装置を必要とするため、製造設備が高価となり、製造コストが高くなるという欠点があった。また、InP 単結晶に添加される Fe 濃度が高濃度になると、以下のような問題点も指摘されている。

①基板中に高濃度に添加された Fe がエピ膜中の Mg、Zn といったドーパントと相互拡散し、デバイスの性能を劣化させる。

②基板中の Fe の析出物がエピ層に応力を与え、エピ膜の品質を劣化させる。

③イオン注入法でデバイスを作製する場合、注入した不純物元素の活性化率を低下させる。

④Fe元素に関する赤外吸収があり、エピ成長中の基板表面温度がFe濃度によって変化し、エピ膜の組成が目的組成からずれてしまう。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決したもので、本発明の目的は、高圧設備を必要とせず、簡便な方法で、結晶の上部から下部に至るまで均一に異種（不純物）元素をInP基板中へ添加することができる半絶縁性InP単結晶の製造方法を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、意外にも、化学量論組成制御するために必要と考えられていたリン蒸気圧よりはるかに低い6atm未満の（低）リン分圧下で熱処理を行っても、リン空孔濃度の著しい増加やInPの分解がなく、結晶の上部から下部に至るまで均一に異種（不純物）元素をInP基板中へ添加出来ると共に半絶縁性のInP単結晶を製造出来ることを見出した。この知見に基づいて、本発明は、（1）InP単結晶と、リンと、該InP単結晶に添加したいInP以外の異種元素とを、異種元素そのまま、該異種元素とリンとの化合物又はこれらの双方を、アンプル中に真空封入し、リン分圧として6atm未満、好ましくは1~5atm、特に好ましくは1~3atmの条件下で熱処理することを特徴とする半絶縁性InP単結晶の製造方法、（2）前記InP単結晶に添加したい異種元素がFeであることを特徴とする前記（1）記載の半絶縁性InP単結晶の製造方法、（3）前記InP単結晶に添加されたFe濃度が、0.03~0.1ppmwであることを特徴とする前記（1）乃至前記（2）記載の半絶縁性InP単結晶の製造方法、を提供する。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。先ず、本発明の対象となるInP単結晶については、導電性のInP単結晶（抵抗率：10<sup>6</sup>Ωcm未満）であれば特に限定されず、その形状等は問わないが、特にInP単結晶が板状又はウエハ状等の薄いものであればあるほど、異種元素のInP中への熱拡散が速く終了する利点があるので好ましい。又、本発明で使用するリンは、純度の高いものが好ましく、その純度は6N（99.9999%）以上、好ましくは、7Nである。6N未満では、赤リン中の不純物がInP中へ混入し（汚染し）、InPの電気特性に悪い影響を与えるため、好ましくない。

【0011】一方、半絶縁性InPを作製するに当たり、InP単結晶に添加したいInP以外の異種元素としては、Fe、Co、Cr等の不純物が挙げられる。しかし、Co、Crでは、InPを半絶縁性化するために、より高濃度の添加を必要とし、析出物を形成しやす

いので、添加する不純物として、Feが最も好ましい。InP以外の異種元素は、異種元素そのまま、該異種元素とリンとの化合物（例えば、蒸気圧の高いFeP<sub>2</sub>等）又はこれらの双方をリンと共に用いても良い。

【0012】熱処理時のリン分圧は、6atm未満、好ましくは1~5atm、特に好ましくは1~3atmである。6atm以上では、高圧容器として複雑な装置となり好ましくない。熱処理時の温度及び時間については、リン及びリンと異種金属の化合物が安定して気化する

10 温度で、リン分圧が6atm未満となるように赤リンのアンプル中充填量を調節し、そして、異種金属がInP中に拡散するのに十分な時間であれば、特に限定されないが、基板の厚さにより熱処理条件は決まる。厚さ600μmのInP基板を使用した場合、熱処理温度は900~980℃、40時間以上、好ましくは50~60時間の条件下で行うのが良い。なお、異種金属がFeの場合、Fe/Pモル比は、0.07~0.5とするのが好ましい。0.07未満では、リン化鉄蒸気圧中のFe濃度が低いため、熱処理後のInP中へのドープ量が少

20 なく、半絶縁化しないためであり、0.5を超えるとリン化鉄の組成がFeP<sub>2</sub>以外にFePが生成されやすくなり、リン化鉄の蒸気圧が低い成分であるFePが生成されるとInP中Fe濃度が急激に低下するので好ましくない。一方、InP単結晶中に添加される異種金属濃度は、異種金属の種類により異なるが、異種金属がFeの場合、0.03~0.1ppmwであることが好ましい。0.03ppmw未満では、InPは半絶縁化しないことがあるからであり、0.1ppmwを超えると基板中の高濃度のFeがデバイス特性に悪い影響を与えるので好ましくない。なお、本願発明では、異種金属がFeの場合、0.03~0.1ppmwと低く、前述した、デバイス作製プロセス中に発生する種々の問題点も解消されるという効果もある。

#### 【0013】

【実施例】以下に、具体的な実施例を挙げて、本発明の特徴とするところを明らかとするが、本発明は以下の各実施例によって何ら制限されるものではない。

#### 【0014】

【実施例1】VGF法で育成した100mm径のアンドープ導電性InP単結晶より0.75mm厚で切り出したInP基板（薄板）を図1のように外径130mmの石英アンプル内の石英治具に等間隔に複数枚並べた。アンドープ導電性InPはn型で、キャリア密度は(3~4)×10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>である。続いて、リン化鉄として蒸気圧の高いFeP<sub>2</sub>がアンプル内で生成する分と、さらにFeと反応せずリン蒸気となるリン分圧として1、2、3、5atm分に相当する量の赤リンを充填した。このとき、石英アンプル中に充填したFeおよびリンのFe/Pモル比は0.1~0.3とした。石英アンプル内を2×10<sup>-6</sup>torrまで排気した後、酸素バ

一ナード開口部を封止し、横型熱処理炉（常圧炉）に設置して、950°C、60時間の熱処理をした。

【0015】本実施例で得られた熱処理後のInP中のFe濃度とリン分圧との関係を図3に示す。尚、InP中Fe濃度の分析はGDMS(Glow Discharge Mass Spectrometry)法で行った。この結果より、熱処理後のInP基板中に鉄元素は約0.07~0.10 ppmwであり、Fe元素がInP中へ添加されていることがわかる。また、リン分圧の変化に対してInP中のFe濃度はあまり大きく変化していない。リン分圧として1~5

(特に、1~3) atmの範囲では、圧力の変化に対するドーピング濃度の差はあまりないが、さらに高圧になれば、圧力によるドーピング濃度の変化も大きくなると考えられる。さらに、リン分圧2 atmで熱処理した後のInP基板の電気特性をVan der Pauw法で調べた(図4参照)。この結果より、熱処理後のInPの抵抗率は10<sup>7</sup> Ω cm以上あり、半絶縁性化しており、面内の抵抗率のばらつきは10%程度であった。また、移動度は約4500 cm<sup>2</sup>/V secであった。

【0016】次に、熱処理後のInP基板の深さ方向の抵抗率分布を測定した(図5参照)。測定方法は、InP基板を50 μmずつのラッピングと電気測定を繰り返しながら、深さ方向の抵抗率を測定した。その結果、熱処理後のInPの抵抗率は基板中心付近まで半絶縁性化しており、Fe元素が、基板中心付近まで拡散したと考えられる。また、リン分圧を2 atmとしてInPを熱処理した後、単結晶の上部、中部、下部より切り出された数枚の基板を取り出し、InP中Fe濃度を分析した(図6参照)。その結果、各基板のFe濃度は、約0.070 ppmwであり、均一なFe濃度のInPウエハが作製出来ていることがわかった。従って、従来問題となっていた、単結晶の成長軸方向の不純物の偏析は、本法を用いることにより解決できることがわかった。以上

述べた以外に異種元素の添加量の制御は、熱処理温度、熱処理時間、Fe/P充填比(モル比)等を調節することによって也可能である。

#### 【0017】

【発明の効果】本発明に係るInP単結晶の製造方法によれば、InP単結晶に任意の異種元素を比較的低い製造コストで均一に添加することができると共にFe濃度が0.03~0.1 ppmwと低い濃度で半絶縁性化できるため、デバイス特性に優れた半絶縁性InP基板が作製できるという効果もある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の製造に使用される加熱炉内にウエハを設置した状態の概略図である。

【図2】VGF法で育成したFeドープ半絶縁性InP単結晶中のFe濃度の成長軸方向の分布を示したものである。

【図3】実施例1により得られた熱処理後のInP中のFe濃度とリン分圧との関係を示したものである。

【図4】実施例1により得られたリン分圧2 atmで熱処理した後のInP基板の電気特性の面内分布を示した図である。

【図5】実施例1により得られたInPウエハの深さ方向の抵抗率分布を測定した結果である。

【図6】InP単結晶の上部、中部、下部にあたる位置より切り出された各基板の熱処理後のFe濃度である。

#### 【符号の説明】

- 1 ウエハ (InP単結晶)
- 2 石英アンブル
- 3 赤リン、鉄紺
- 4 石英製治具
- 5 ヒータ
- 6 横型加熱炉

【図1】

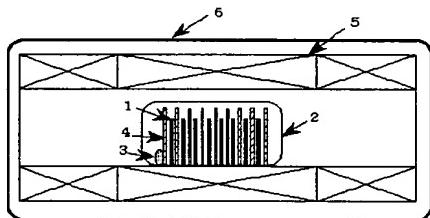


図1

【図2】

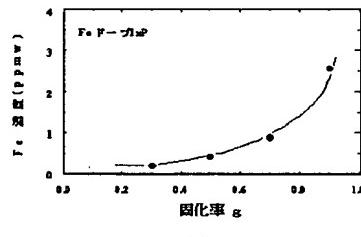


図2

【図3】

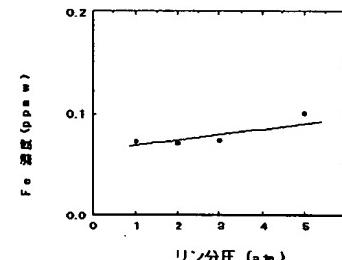


図3

【図 4】

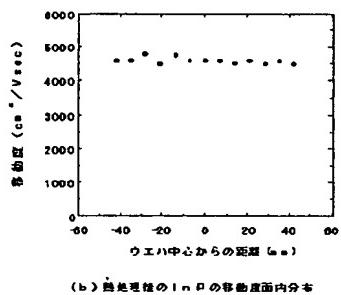
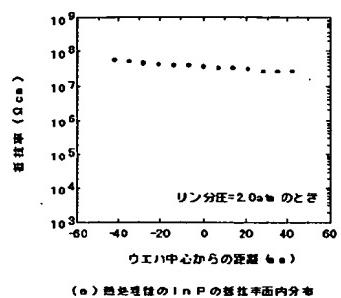
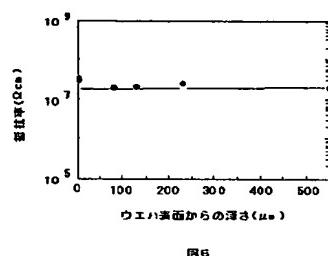


図 4

【図 5】



【図 6】

